

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000096193
PUBLICATION DATE : 04-04-00

APPLICATION DATE : 25-09-98
APPLICATION NUMBER : 10271166

APPLICANT : CHOKOON ZAIRYO KENKYUSHO:KK;

INVENTOR : MASUMOTO KOKI;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 33/02 C22C 38/18 C22C 38/50

TITLE : PRODUCTION OF HIGH STRENGTH AND HIGH CORROSION RESISTANCE
FERRITIC STEEL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain high strength and high corrosion resistance steel with a superfine crystal structure of nanoscale in which the average crystal grain size is controlled to the value below the specified one by vacuum-sealing worked powder obtd. by subjecting powder composed of C, Si, Mn, Cr, and the balance Fe to alloying treatment by mechanical grinding into a vessel and executing isostatic press sintering.

SOLUTION: Powder composed of, by weight, 0.07 to 0.3% C, $\leq 1\%$ Si, $\leq 1.25\%$ Mn, 8 to 30% Cr, and the balance Fe is used to obtain ferritic steel in which the average crystal grain size is $\leq 1 \mu\text{m}$. A powdery mixture obtd. by adding strengthening elements of carbide forming elements in addition to C and Cr is subjected to mechanical grinding or alloying by an 'Attoritor(R)', a ball mill or the like, is vacuum-sealed into a vessel made of metal and is thereafter solidified at 500 to 900°C. The solidification is executed by hot isostatic press sintering under 200 to 400 MPa. The structure of the powder is made to be the superfine one to suppress the growth of the crystal grains, by which a bulk material in which the superfine structure of nanoscale is uniformly distributed is obtd.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-96193
(P2000-96193A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	キーワード (参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z 4 K 0 1 8
33/02		33/02	B
38/18		38/18	
38/50		38/50	

審査請求 有 請求項の数 7 (O L (全 11 頁))

(21) 出願番号 特願平10-271166

(22) 出願日 平成10年9月25日 (1998.9.25)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 594081397

株式会社超高温材料研究所

山口県宇部市大字沖宇部573番地の3

(72) 発明者 石橋 良

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 復代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶粒径を均一に超微細化することにより、強度、耐食性に優れたフェライト鋼、その製造方法を提供することにある。

【解決手段】 重量でC: 0.3%以下、Si: 1%以下、Mn: 1.25%以下、Cr: 8~30%を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼および該鋼を焼結によって製造するその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項2】 重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%、Mo：3%以下、W：4%以下、Ni：6%以下を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項3】 重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%を含み、Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：2.0%以下、Zr：2.0%以下の少なくとも1種を2%以下含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項4】 重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%、Mo：3%以下、W：4%以下、Ni：6%以下を含み、Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：2.0%以下、Zr：2.0%以下の少なくとも1種を2%以下含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項5】 主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径Dが0.03 μ m以下であるとき、Dと炭化物の平均結晶粒径dとの比(D/d)が0.8～2である請求項1～4のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項6】 主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径Dが0.03 μ m以上であるときDと炭化物の平均結晶粒径dとの比(D/d)が1～10である請求項1～4のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載した組成を有する合金の粉末、あるいは、総体として前記組成を満たす混合粉末を、機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、500～900℃で200MPa以上で等方圧加圧処理することを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載した組成を有する合金の粉末、あるいは総体として前記組成を満たす混合粉末を、機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、500～900℃で400MPa以下で等方圧加圧処理し、次いで、500～900℃で圧延を行うことを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なフェライト鋼

に係わり、腐食環境、高応力負荷環境下で使用するに好適な高強度高耐食性フェライト鋼とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉄鋼材料の中でもフェライト鋼は、応力腐食割れが起こりにくく、熱膨張率が低いと云ったオーステナイト鋼にない長所を有しており、構造部品の材料として広く使われている。

【0003】 しかし、一般に耐食性はオーステナイト鋼より劣り、耐食性向上のためCr量を高くした高Cr鋼では σ 相等の析出に伴う脆化が問題になる。また近年、装置類の高効率化や軽量化が進められ、これに伴ない高強度の構造材料が求められており、レアメタルなどの合金添加元素による高強度化が図られているが、リサイクル性の観点で好ましくない。

【0004】 合金組成を変えずに、強度と耐食性を向上させる方法として、結晶粒の微細化がある。金属材料の変形の主な要因は、結晶内に存在する転位と呼ばれる格子欠陥の移動により生じるすべり変形にあり、結晶粒界は転位との相互作用により、転位が粒界を通過する際に大きな抵抗を生む。

【0005】 結晶粒の微細化は、結晶粒界の密度を高くすることを意味し、この結晶粒界による変形抵抗の増加は、降伏応力が結晶粒径の $-1/2$ 乗に比例して増加するホール・ペッチの法則としてよく知られている。

【0006】 Crなど保護性皮膜を生成する元素を含む合金は、結晶粒が微細な程粒界拡散が促され保護性被膜が生成し易くなる。特に、Cr含有量が18%以下のフェライト鋼では、高温水蒸気酸化特性に結晶粒径による差が顕著に現れる。

【0007】 鉄鋼材料の結晶粒径を微細化する一般的なプロセスとしては、圧延や鍛え込みなどの加工と、その後の熱処理を組み合わせた加工熱処理法がある。

【0008】 オーステナイト系ステンレス鋼に対して、加工誘起マルテンサイト変態および高温での逆変態を利用した加工熱処理によって、サブミクロンサイズまで結晶粒を微細化させた研究が進められており、その製造方法などが例えば鉄と鋼、日本鉄鋼協会、第80巻、529～535頁(1994年)、および、日本金属学会会報、第27巻、第5号、400～402頁(1988年)に報告されている。

【0009】 しかしながら、一般的な傾向として、溶体化材が一度に圧延される熱加工の工程では、結晶粒径は強い加工性の影響、即ち、圧延方向および厚さ方向の加工度に強く依存し、不均一な分布となり易い。さらに加工度には上限があり、サブミクロンからナノスケールまでの超微細結晶化は困難である。

【0010】 ボールミル装置などにより金属粉末を強加工する機械的ミリング法(機械的アロイング法、あるいは、機械的グラインディング法)は、圧延等の従来の方

法に比べて加工の際に蓄積される歪みエネルギーが飛躍的に大きいことから、結晶粒径がサブミクロンサイズの結晶組織を有する粉末を作製できる。

【0011】機械的ミリング処理された粉末を固形化するためには、高温で高い圧力を加えて焼結する必要がある。通常その高温加熱の際に歪みエネルギーが開放されて、結晶粒の粗大化が生じるため、ナノ結晶状態を維持したまま粉末を固形化することは難しい。

【0012】オーステナイトステンレス鋼に対して、相変態を利用することにより、サブミクロンサイズまで結晶粒を微細化させたバルク材を得る研究が進められており、例えば、特公平7-142917号公報、および、鉄と鋼、日本鉄鋼協会、第84巻、357～362頁（1998年）に報告されている。

【0013】相変態を利用できないフェライト鋼に対しては、結晶粒成長を抑制して固形化する必要がある。例えば、粒径数十ナノメートルのサイズの微細 Y_2O_3 を添加し分散させることによって、1000℃以上の高温まで粒径がナノメートルサイズの微細結晶組織を安定化できることが、日本鉄鋼協会1998年大会概要集、第11巻、563頁に報告されている。

【0014】しかしながら、材料の再利用を考慮すると、鉄鋼材料としてイットリウム等の特殊な合金元素の添加は、精錬プロセスを複雑化し、コスト上昇につながる懸念が好ましくない。

【0015】また、機械的ミリング処理を施した純鉄粉末を鉄製缶に真空封入し、比較的低温（700℃付近）で圧延によりバルク化した例が、日本金属学会会報、第36巻、1062頁（1997年）等に報告されている。

【0016】しかしながら、その場合、内部に空洞のない緻密かつ均一な組織とするために、断面減少率80%以上まで圧延を繰り返す必要がある。その結果、製造される固形化材の形状は薄板材、あるいは、断面積の小さな細い棒材に限定されることになり、構造材料としての適用範囲に制限を受けることになる。

【0017】このように、従来公表されている鉄鋼材料の固形化手法では、鋼種の合金組成、または、製品の寸法および形状に制約を受けた条件下でしかナノスケールの超微細結晶組織を維持したバルク材は得られていない。

【0018】フェライト鋼に関しては特開平1-272746号公報、特開平1-287252号公報で知られている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来材と比較して高強度並びに高耐食性を有するフェライト鋼の提供にあるが、前記の公知例には特定の組成における特定の結晶粒について示されていない。

【0020】本発明の目的は、ナノスケールの超微細結

晶組織を有する高強度高耐食性フェライト鋼とその製造方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明の要旨は下記のとおりである。

【0022】〔1〕重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【0023】〔2〕重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%、Mo：3%以下、W：4%以下、Ni：6%以下を含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【0024】〔3〕重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%を含有し、Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：2.0%以下、Zr：2.0%以下の少なくとも1種を2%以下含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【0025】〔4〕重量でC：0.3%以下、Si：1%以下、Mn：1.25%以下、Cr：8～30%、Mo：3%以下、W：4%以下、Ni：6%以下を含有し、Ti：1.0%以下、V：1.0%以下、Nb：2.0%以下、Zr：2.0%以下の少なくとも1種を2%以下含有し、平均結晶粒径が1 μ m以下であることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼。

【0026】〔5〕主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径Dが0.03 μ m以下であるとき、Dと炭化物の平均結晶粒径dとの比（D/d）が0.8～2である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼。

【0027】〔6〕主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径Dが0.03 μ m以上であるときDと炭化物の平均結晶粒径dとの比（D/d）が1～10である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼。

【0028】〔7〕前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載した組成を有する合金の粉末、あるいは、総体として前記組成を満たす混合粉末を、機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、500～900℃で200MPa以上で等方圧加圧処理することを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【0029】〔8〕前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載した組成を有する合金の粉末、あるいは総体として前記組成を満たす混合粉末を、機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器

に真空封入した後、500～900℃で400MPa以下で等方圧加圧処理し、次いで、500～900℃で圧延を行うことを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のナノ結晶鉄鋼材料の製造方法は、CおよびCrの他に炭化物形成元素の強化元素を加えた所定の組成比に調整された混合粉末を、アトライター、ボールミル等により機械的にグラインディング、あるいは、合金化し、金属製の容器に真空封入した後、500～900℃で固形化することにより解決される。固形化手法には2通りの手順があり、一つは200MPa以上好ましくは400MPa以上の圧力で熱間等方圧加圧処理（以下、HIP処理と云う）のみで固形化する手法、もう一つは300MPa以下の圧力でHIP処理に加えて、500～900℃で断面減少率75%以下の圧延を行う手法である。

【0031】上記において、前者の手法は比較的低い温度で、比較的高い圧力でHIP処理を行うことにあり、形成された超微細結晶粒をその結晶成長を抑えた焼結により粉末から直接緻密なバルク材を作製することができる。微細結晶粒粉末を用いることにより塑性流動性が高く、低い温度で容易に焼結ができ、焼結体より微細な結晶粒となる。

【0032】HIP処理で200MPa以上、特に、400MPaの高い圧力を加えるには、ガスの加熱による昇圧と同時に、処理室の体積を強制的に減少させることが必要になる。

【0033】その場合、処理室の容積に制限を受けることから、処理粉末の重量も一定量以下に限定される。しかしながら、等方的な加圧による焼結であることから、形状に関する制約は無く、ニアネットシェイプが可能になる。

【0034】後者の手法は、比較的低圧のHIP処理と圧延との2段階工程が必要であるが、前者のようなHIP処理時の粉末量の制限は通常緩和される。従って、多量の粉末の焼結が可能になる場合が多い。しかしながら設定された温度範囲では圧力が低いため、HIPのみでは緻密なバルクとはならず、粉末同士の間に空洞が残る。この空洞を潰して緻密化する目的から圧延を行う必要がある。機械的合金化に当っては、温度が再結晶温度以上にならないように冷却して行うのが好ましい。

【0035】ナノスケールまでの結晶粒の微細化は、粉末冶金法を適用し、極めて強い加工を達成でき、合金化プロセスの併用が可能な機械的ミリング法を活用するのがよい。

【0036】強加工を行うには、粉末加工の量産が期待できる大型のボールミルあるいはアトリションミルが適している。機械的性質の優れたナノ結晶バルク材料を得るには、機械的ミリング中に容器を空冷または水冷し

ながら、粉末の温度を好ましくは100℃以下、より好ましくは60℃以下に保持することにより、処理粉末の結晶粒径の平均サイズが、0.2μm以下、好ましくは0.05μm以下まで加工することができる。

【0037】機械的ミリング粉末の焼結は、加圧による粉末の塑性変形のみでなく、結晶粒界の拡散を介して生じる超塑性変形の助けにより進行する。加工粉末の平均結晶粒径が0.2μmを超える場合は、超塑性変形が十分でなく、本発明で提示した焼結条件では、内部に空洞が残ってしまい、緻密なバルク材を提供することができない。本発明材は平均結晶粒径が1μm以下、好ましくは0.01～0.5μm、より好ましくは0.05～0.25μmがよい。

【0038】原料の粉末は、所定の組成比に配合された合金粉末を使うことが通常は好ましい。必要に応じて複数の合金あるいは元素粉末を添加し、組成比を調整することも可能である。各組成の元素粉末の混合粉末を原料とすることもできるが、その際ボールミリングの処理時間を十分に長くするなどのミリング条件を調整して、各元素が加工粉末内部に偏析せず、均一化させることが必要になる。

【0039】機械的グラインディング処理された加工粉末は、金属製の容器に真空封入された後、HIP処理により固形化される。封入容器の材質は延性に優れた軟鋼あるいはSUS304等を使用することが好ましい。容器の形状、寸法および肉厚は、HIP装置の処理室の容量あるいは最終製品の形状等の条件により決定される。HIP処理後に圧延を行う場合は、圧延に適した角柱形状等の容器を使用することが好ましい。

【0040】HIP処理の温度は、500℃～900℃の範囲で実施することが必要である。HIP処理温度が500℃未満では内部に空洞が残存し、緻密なバルクとすることができない。900℃を超えると結晶粒成長が顕著となり、ナノ結晶組織を維持することができなくなる。結晶粒成長の抑制の観点からは、特に、550℃～750℃の範囲が好ましい。

【0041】十分に加工歪みが蓄積された粉末の場合は、HIP処理時に前記の温度範囲で200MPa以上の圧力を加えることで、内部空洞を含まない緻密なバルク材が形成される。好ましくは350MPa以上の圧力とするのがよい。HIP処理時の最高温度における保持時間は、少なくとも1時間以上、好ましくは3時間以上がよい。

【0042】粉末の組成、あるいは、機械的ミリングの加工の程度によっては、前記の温度範囲における圧力400MPa以下のHIP処理後に、試料内部に空洞が残る場合がある。特に、HIP処理時の圧力が200MPa以下の場合その傾向は顕著となる。その際は、HIP処理後の試料に圧延等の熱間加工を行って、内部空洞を消滅させ緻密化させる必要がある。

【0043】加工温度はHIP処理と同じ温度範囲とすることが好ましい。熱間加工は材料の破壊を防ぐため、加工工程を数回繰り返して、最終的な加工度に仕上げるのが好ましい。

【0044】最終的な加工度は、加工前に比べて断面減少率で75%以下とすることが好ましい。最終加工製品の寸法を考慮すると、加工度は60%以下とすることがより好ましい。加工前の試料は内部に空洞を含むものの、個々の粉末は周囲の粉末と強固に密着しているため、加工時に十分な拘束が作用する。同時に超塑性変形の作用が加わることで、少ない加工度でも十分に緻密なバルクを作製することができる。

【0045】強度および耐食性を最も高めるための望ましい組織形態は、合金がFe-Crフェライト相をマトリックスとし、マトリックスを形成する結晶の平均粒径が0.01~0.5 μm の範囲にあることである。

【0046】組織中には M_{23}C_6 およびMC等の炭化物、あるいは、 Cr_2O_3 等の析出物も存在する。析出物のサイズは通常マトリックスの結晶粒と同程度かそれ以下である。多量の粒界の導入は、変形抵抗を増加させ強度を向上させる。また粒界はPやSといった不純物が偏析して腐食サイトになるのだが、高密度に導入されることによって不純物を分散させ、局部的に大きく腐食されにくくなる他、粒界を通じたCrなどの保護皮膜生成元素の表面への拡散が促進され、迅速な保護皮膜生成により腐食を抑制する。

【0047】このように、炭化物形成元素の添加によって、機械的合金化に際して結晶粒がどんどん細かくでき、超微細な結晶が得られる。

【0048】Crは合金の耐食性向上の目的から通常8%、好ましくは10%以上の濃度とすることが好ましい。濃度が30%を超えると、脆化を引き起こす化合物の析出が顕著となることから8~30%とする。

【0049】MoおよびWは通常マトリックスに固溶し、一部は炭化物として析出することで材料を強化する作用を持つ。従って材料を高強度化する場合は、これらの元素を添加することが有効となる。両元素共に過剰な添加は、脆化の要因となる金属間化合物の析出を引き起こすので好ましくない。Moを添加する場合は上限を3%、Wを添加する場合は上限を4%とする。特に、Moは0.5~1.5%、Wは0.5~3%、より好ましくは1.0~2.5%がよい。

【0050】Niは通常マトリックスに固溶し、耐食性を向上させる作用を持つ。従って材料の耐食性を向上させるのに有効となる。過剰な添加はフェライト相を不安定にするため好ましくない。添加する場合は上限を6%とすることが好ましい。特に、Niは0.3~1.0%が好ましい。

【0051】Ti、Zrは鉄鋼材料へ添加した場合、通常炭化物として析出し材料を強化するほか、結晶粒成長

を抑制する作用を持つ。粉末を原料とする本合金においては、酸素不純物のゲッター材として作用して、マトリックスを高純度化する作用を有する。一方、過度の合金への添加は材料の脆化を引き起こす。Tiを添加する際の好ましい範囲は1.0%以下とすることが望ましい。Zrを添加する際の好ましい範囲は2.0%以下とすることが望ましい。特に、Tiは0.05~0.5%、Zrは0.05~0.5%が好ましい。

【0052】V、Nbは鉄鋼材料へ添加した場合、通常炭化物として析出し材料を強化するほか、結晶粒成長を抑制する作用を持つ。一方過度の合金への添加は材料の脆化を引き起こす。Vを添加する際の好ましい範囲は1.0%以下とすることが望ましい。Nbを添加する際の好ましい範囲は2.0%以下とすることが望ましい。特に、Vは0.05~0.5%、Nbは0.2~1.0%が好ましい。

【0053】さらにTi、Zr、VおよびNbの4元素の内、複数元素を同時に添加物する場合は、炭化物の過剰な析出を抑制する目的から、前記4元素の添加量の総量を2%以下とすることが好ましい。総量が2%を超えると炭化物の析出量が増大し、材料の脆化を引き起こすことから好ましくない。

【0054】Cは固溶強化、炭化物析出強化の観点から少なくとも0.02%以上含まれることが好ましい。しかしながら過度の添加は、クロム炭化物の過剰な析出を生じさせ、マトリックスの固溶クロム量の減少による耐食性の低下を引き起こす懸念がある。その上限は0.3%以下とすることが好ましい。特に、0.07~0.2%が好ましい。

【0055】Si、Mnは素材粉末製造時の脱酸材として添加され、さらに、Mnは脱硫剤として添加される。フェライト系ステンレス鋼のJIS規格に準じてSiは1%以下、Mnは1.25%以下とすることが好ましい。特に、Siは0.05~0.5%が、Mnは0.2~1.0%が好ましい。

【0056】P、Sは素材粉末の製造時に含有され、耐食性を減ずる作用を有する。フェライト系ステンレス鋼のJIS規格に準じてPは0.6%以下、Sは0.03%以下とすることが好ましい。次に本発明を実施例に基づき説明する。

【0057】

【実施例】〔実施例 1〕本発明に係るナノ結晶鉄鋼材料の作製方法の実施例を説明する。本実施例では機械的グラインディング処理に、図1の模式斜視図に示すアトリションミルを用いた。この装置は、容積25リットルのステンレス製粉砕タンク1、タンク1の冷却水入口2、冷却水出口3、アルゴンまたは窒素ガスの置換ガスをシールするガスシール4、重量5kgの原料混合粉末5、粉砕タンク内の直径10mmの粉砕用鋼製ボール6、アジテータアーム7からなる。

【0058】外部から回転駆動力がアーム軸8に伝えられ、アジテータアーム7が回転運動する。アジテータアーム7によって粉碎用鉄鋼ボール6が攪拌され、該ボール6同士、ボール6とタンク1の内壁間で衝突が生じ、原料混合粉末5が加工され微細結晶粒の合金粉末が得ら

れた。アーム軸8の回転速度は150rpmとし、ミリング処理時間は150時間とした。ミリング中の容器内は60℃以下であった。

【0059】

【表1】

表 1

鋼種No.	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	Zr	Ni	備考
1	bal.	0.15	0.3	0.5	10.5	1	2.4	—	—	—	—	—	本発明材
2	bal.	0.14	0.3	0.6	11.2	0.9	2.4	—	—	0.2	—	0.6	〃
3	bal.	0.14	0.2	0.6	10.7	1	0.6	—	—	—	—	—	〃
4	bal.	0.13	0.2	0.6	11.2	0.9	1.2	0.3	0.6	—	—	0.6	〃
5	bal.	0.14	0.3	0.5	11.0	0.3	2.2	0.2	0.4	0.2	0.3	0.6	〃
6	bal.	0.15	0.2	0.6	10.7	0.9	2.4	—	—	—	—	—	比較材
7	bal.	0.12	0.2	0.7	17.6	0.9	—	—	—	—	—	—	本発明材
8	bal.	0.08	0.3	0.5	17.9	1	—	—	—	0.6	—	—	〃
9	bal.	0.08	0.3	0.5	17.6	0.8	—	0.2	0.4	0.3	0.3	—	〃
10	bal.	0.05	0.3	0.5	17.2	0.9	—	—	—	—	—	—	比較材
11	bal.	0.1	0.3	0.6	24.3	0.9	—	—	—	0.1	—	—	本発明材
12	bal.	0.1	0.2	0.6	24.5	0.8	—	—	—	—	—	—	比較材

【0060】

【表2】

表 2

鋼種No.	平均結晶粒径 (μm)	硬さ (HV)	備考
1	0.106	562	本発明材
2	0.121	555	〃
3	0.142	504	〃
4	0.135	537	〃
5	0.128	541	〃
6	22	195	比較材
7	0.178	472	本発明材
8	0.185	477	〃
9	0.161	486	〃
10	27	178	比較材
11	0.194	442	本発明材
12	31	155	比較材

【0061】本発明に係る各種ナノ結晶フェライト鋼の主要化学成分(重量%)を表1に示す。No.1~6の鋼種は12クロム鋼、No.7~10は18クロム鋼、No.11, 12は25クロム鋼の組成にそれぞれ調整された。この内、No.6, 10, 12は粉末焼結材ではなく、溶解後に1100℃溶体化熱処理、600℃焼戻し熱処理を経て作製された比較材である。

【0062】粉末焼結材のミリング処理粉末は、重量約500gを外径50mm×高さ75mm×肉厚1mmの軟鋼製の円筒状容器に真空封入され、温度650℃、圧

力590MPaの条件下で、4時間のHIP処理を行うことで固形化された。

【0063】粉末原料としては、各鋼種の組成に調整された合金粉末を使用した。これら合金粉末はArガスアトマイズ法により作製した。粉末焼結材に関して、HIP処理後の光学顕微鏡による組織観察を行った結果、内部に空洞の存在は確認されず、650℃のHIP処理によりほぼ完全なバルク試料が形成されることが確認された。

【0064】表2は、表1に示した各鋼種のバルク試料における平均結晶粒径とビッカース硬さの値を示す。平均結晶粒径の値は電子顕微鏡による組織観察から求めた。

【0065】表2において、比較材No.3, 5, 7の硬さはいずれもHV200以下であるのに対し、粉末焼結材の硬さはHV400以上の値を示す。鉄鋼材料の硬さは降伏応力にほぼ比例することが知られており、この硬さの増大は機械的グラインディング処理の強加工により、結晶粒が微細化された結果であると考えられる。

【0066】電子顕微鏡による組織観察を行った結果、表1の本発明材の組織はいずれも、 α -フェライト相をマトリックスとし、 Cr_{23}C_6 型、 Cr_7C_3 型の炭化物が析出していることが確認された。またV, Nb, Ti, Zrを比較的多く含む鋼No.4, 5, 8, 9においては、これら元素と炭素が反応したMC型の炭化物の析出も確認された。

【0067】〔実施例 2〕鋼種1の組成のミリング処理粉末2kgを、外径50×60×130mm、厚さ1.2mmのSUS304ステンレス製の缶に真空封入して、温度650℃、圧力196MPaの条件下で4時

間のHIP処理を行った。

【0068】HIP処理後の試料は外側の屑を削除されることなく、大気中で650℃で加熱した後、断面減少率54%（最終試料厚さ18mm）まで繰り返し圧延による熱間加工を行った。

【0069】圧延後の試料組織を光学顕微鏡観察により調べた結果、内部空洞は存在せず、上記成形プロセスによりミリング粉末が、ほぼ完全に固形化されることが確

認された。表3に196MPa、HIP+圧延材について室温で引張り試験を行い（表3-1）、同じ組成を持つ溶解材（表1の鋼種No.6）の強度（表3-2）、および、650℃、590MPaでHIP処理して固形化した試料と、強度（表3-3）を比較した結果を示す。

【0070】

【表3】

表 3

試 料		平均結晶粒径 (μm)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)
1	196MPaHIP+圧延材	0.128	1480	1690
2	溶解材（鋼種No.6）	22	590	790
3	590MPaHIP材	0.106	1590	1780

【0071】196MPa、HIP+圧延材は、590MPa、HIP材に比べると、僅かな強度の低下が見られるのみで、溶解材に比べると0.2%耐力、引張強さ共に2倍以上の高い値を示す。また表3に、電子顕微鏡観察から評価した各試料の平均結晶粒径も併記するが、引張り強度の増大に伴い結晶粒径が減少する傾向が明瞭に示されている。

【0072】この結果から、機械的グラインディング粉末を、低温域におけるHIP+圧延加工によるプロセスにより固形化することで、内部空洞の存在しない緻密、かつ、高強度の高クロム鉄鋼材料が作製できることが示された。

【0073】

【発明の効果】本発明のフェライト鋼およびその製造方法は、機械的ミリング処理により粉末の組織を超微細化

し、結晶粒成長を抑制して固形化しているので、得られたバルク材はナノスケールの微細結晶粒組織が均一に分布しており、高強度並びに高耐食性を有し、前記特性が材料の全体に均一とすることができる。

【0074】通常の鉄鋼材料に添加されている合金元素からなる組成でナノスケールの微細結晶粒組織を達成しているため、レアメタルなどを含有することもなく、リサイクル性に優れたフェライト鋼を提供できる。

【図面の簡単な説明】

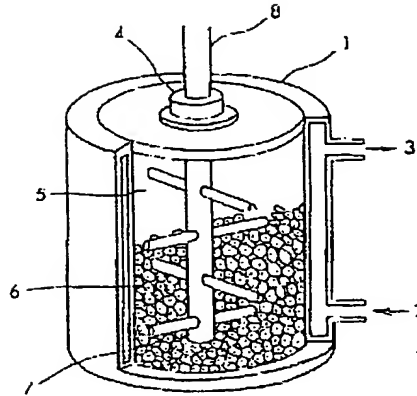
【図1】アトミッシュンミルの説明図である。

【符号の説明】

1…粉砕タンク、2…冷却水入口、3…冷却水出口、4…ガスシール、5…原料混合粉末、6…粉砕用鉄鋼ボール、7…アジテータアーム、8…アーム軸。

【図1】

図 1



1…粉砕タンク 2…冷却水入口 3…冷却水出口
4…ガスシール 5…原料混合粉末 6…粉砕用鉄
鋼ボール 7…アジテータアーム 8…アーム軸

【手続補正書】

【提出日】平成11年7月26日(1999. 7. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量でC:0.07~0.3%, Si:1%以下, Mn:1.25%以下, Cr:8~30%, および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項2】 重量でC:0.07~0.3%, Si:1%以下, Mn:1.25%以下, Cr:8~30%, Mo:3%以下, W:4%以下, Ni:6%以下、お

び、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項3】 重量でC:0.07~0.3%, Si:1%以下, Mn:1.25%以下, Cr:8~30%を含み、Ti:1.0%以下, V:1.0%以下, Nb:2.0%以下, Zr:2.0%以下の少なくとも1種を2%以下、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項4】 重量でC:0.07~0.3%, Si:1%以下, Mn:1.25%以下, Cr:8~30%, Mo:3%以下, W:4%以下, Ni:6%以下を含み、Ti:1.0%以下, V:1.0%以下, Nb:2.0%以下, Zr:2.0%以下の少なくとも1種を2%以下、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項5】 前記焼結体は、主としてフェライト相と

炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径 D が $0.03\mu\text{m}$ 以下であるとき、 D と炭化物の平均結晶粒径 d との比(D/d)を1~10とする請求項1~4のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項6】 前記焼結体は、主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径 D が $0.03\mu\text{m}$ 以上であるとき、 D と炭化物の平均結晶粒径 d との比(D/d)を $0.8\sim 2$ とする請求項1~4のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【請求項7】 請求項1~4のいずれかにおいて、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ で $200\sim 400\text{MPa}$ で等方圧加圧焼結し、次いで、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ で圧延を行うことを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なフェライト鋼に係わり、腐食環境、高応力負荷環境下で使用するに好適な高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明の目的は、ナノスケールの超微細結晶組織を有する高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】〔1〕重量でC: $0.07\sim 0.3\%$ 、Si: 1% 以下、Mn: 1.25% 以下、Cr: $8\sim 30\%$ 、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】〔2〕重量でC: $0.07\sim 0.3\%$ 、S

i: 1% 以下、Mn: 1.25% 以下、Cr: $8\sim 30\%$ 、Mo: 3% 以下、W: 4% 以下、Ni: 6% 以下、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】〔3〕重量でC: $0.07\sim 0.3\%$ 、Si: 1% 以下、Mn: 1.25% 以下、Cr: $8\sim 30\%$ を含み、Ti: 1.0% 以下、V: 1.0% 以下、Nb: 2.0% 以下、Zr: 2.0% 以下の少なくとも1種を 2% 以下、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】〔4〕重量でC: $0.07\sim 0.3\%$ 、Si: 1% 以下、Mn: 1.25% 以下、Cr: $8\sim 30\%$ 、Mo: 3% 以下、W: 4% 以下、Ni: 6% 以下を含み、Ti: 1.0% 以下、V: 1.0% 以下、Nb: 2.0% 以下、Zr: 2.0% 以下の少なくとも1種を 2% 以下、および、残部Feからなる粉末を機械的グラインディングにより合金化処理し、該合金化処理した加工粉末を容器に真空封入した後、等方圧加圧焼結し、該焼結体の平均結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】〔5〕前記焼結体は、主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径 D が $0.03\mu\text{m}$ 以下であるとき、 D と炭化物の平均結晶粒径 d との比(D/d)を1~10とする前記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】〔6〕 前記焼結体は、主としてフェライト相と炭化物からなる組織を呈し、フェライト相の平均結晶粒径Dが0.03μm以上であるとき、Dと炭化物の平均結晶粒径dとの比(D/d)を0.8～2とする前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】削除

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】〔7〕 前記〔1〕～〔4〕のいずれかににおいて、500～900℃で200～400MPaで等方圧加圧焼結し、次いで、500～900℃で圧延を行うことを特徴とする高強度高耐食性フェライト鋼の製造方法。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のナノ結晶鉄鋼材料の製造方法は、CおよびCrの他に炭化物形成元素の強化元素を加えた所定の組成比に調整された混合粉末を、アトライター、ボールミル等により機械的にグラインディング、あるいは、合金化し、金属製の容器に真空封入した後、500～900℃で固形化することにより解決される。固形化手法には2通りの手順があり、一つは200～400MPaの圧力下で熱間等方圧加圧処理（以下、HIP処理と云う）のみで固形化する手法、もう一つは

300MPa以下の圧力下でのHIP処理に加えて、500～900℃で断面減少率75%以下の圧延を行う手法である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】表2において、比較材No.6, 10, 1, 2の硬さはいずれもHV200以下であるのに対し、粉末焼結材の硬さはHV400以上の値を示す。鉄鋼材料の硬さは降伏応力にほぼ比例することが知られており、この硬さの増大は機械的グラインディング処理の強加工により、結晶粒が微細化された結果であると考えられる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】〔実施例 2〕鋼種No.1の組成のミリング処理粉末2kgを、外径50×60×130mm、厚さ1.2mmのSUS304ステンレス製の缶に真空封入して、温度650℃、圧力196MPaの条件下で4時間のHIP処理を行った。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】

【発明の効果】本発明によれば、機械的ミリング処理により粉末の組織を超微細化し、結晶粒成長を抑制して固形化しているため、得られたバルク材はナノスケールの微細結晶粒組織が均一に分布しており、高強度並びに高耐食性を有し、前記特性が材料の全体に均一とすることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 西 和也

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 阿部 輝宜

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 青野 泰久

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 稲垣 正寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 住友 秀彦

山口県宇都市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

(72)発明者 榎本 弘毅

山口県宇都市大字沖宇部573番地の3 株式会社超高温材料研究所山口研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA32 BA16 BC08 EA14 EA16
FA02

THIS PAGE BLANK (USPTO)